

**GOLF BALL**

Patent Number: JP2001149502  
Publication date: 2001-06-05  
Inventor(s): SHINDO JUN  
Applicant(s): BRIDGESTONE SPORTS CO LTD  
Requested Patent:  JP2001149502  
Application Number: JP19990336997 19991129  
Priority Number(s):  
IPC Classification: A63B37/00; A63B37/04; A63B37/12; C08F136/06; C08L9/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a golf ball having good workability, excellent productivity, high repulsiveness, an improved initial velocity and an increased distance.  
**SOLUTION:** This golf ball consists of a thermal molding of a rubber composition mainly composed of a base material rubber containing 10 to 100 mass % polybutadiene which is a polybutadiene containing  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond and the viscosity  $\eta$  (mPa.s) of 5 mass % toluene solution of which at 25 deg.C is  $\geq 200$  and in which the ratio  $M_w/M_n$  of the weight average molecular weight  $M_w$  ( $\times 10^4$ ) to the number average molecular weight  $M_n$  ( $\times 10^4$ ) is 2.0 to 4.0 as a constitution element.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-149502

(P2001-149502A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.	国際記号	F I	キーワード(参考)
A 6 3 B 37/00		A 6 3 B 37/00	L 4 F 0 7 1
37/04		37/04	4 J 0 0 2
37/12		37/12	4 J 1 0 0
C 0 8 F 136/06		C 0 8 F 136/06	
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-336997

(22) 出願日 平成11年11月29日(1999. 11. 29)

(71) 出願人 592014104

ブリヂストンスポーツ株式会社

東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72) 発明者 滝口 潤

埼玉県秩父市大塚原20番地 ブリヂストン  
スポーツ株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【解決手段】 シス-1, 4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、その25℃における5質量%トルエン溶液の粘度 $\eta$  (mPa・s) が200以上、重量平均分子量 $M_w$  ( $\times 10^4$ ) と数平均分子量 $M_n$  ( $\times 10^4$ ) との比 $M_w/M_n$  が2.0~4.0であるポリブタジエンを10~100質量%含有する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、加工性が良く、製造性に優れていると共に、反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シス-1, 4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、その25℃における5質量%トルエン溶液の粘度 $\eta$  (mPa·s) が200以上、重量平均分子量 $M_w$  ( $\times 10^4$ ) と数平均分子量 $M_n$  ( $\times 10^4$ ) との比 $M_w/M_n$  が2.0~4.0であるポリブタジエンを10~100質量%含有する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【請求項2】 上記ポリブタジエンのムーニー粘度 (100℃,  $ML_{1+4}$ ) が50未満である請求項1記載のゴルフボール。

【請求項3】 上記加熱成形物の表面硬度がJIS-C硬度で60~90である請求項1又は2記載のゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加工性が良好で、高反発性を与えるゴム組成物を用いたゴルフボールに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ゴルフボールは、ソリッドゴルフボールと糸巻きゴルフボールに大別されるが、ソリッドゴルフボールにおいては、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールのソリッドコア、場合によってはスリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの中間層やカバーの材料にゴム組成物が用いられている。また、糸巻きゴルフボールにおいては、ソリッドセンター、糸ゴムなどの材料にゴム組成物が用いられている。

【0003】 このようなゴルフボールに使用されるゴム組成物は、一般に高反発性を有することが望まれるが、従来、高反発性ゴム組成物の開発に際しては、ゴム組成物の主成分を構成する基材ゴムとしては、高ムーニー粘度、高平均分子量を与えるものが高反発性の重要な指標とされている。

【0004】 例えば、従来提案されているゴルフボール用ゴム組成物としては、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が70~100であるポリブタジエンに対し、ランタン系希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が30~90であるポリブタジエン50質量部未満又はニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が20~50であるポリブタジエン20~80質量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を100質量部としたもの (特公平6-80123号公報)、シス-1, 4結合を少なくとも80%以上

上有し、数平均分子量が $40 \times 10^4$ を超える超高分子量ポリブタジエンゴム5~50質量%及びシス-1, 4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量 $40 \times 10^4$ 未満のポリブタジエンゴム約95~50質量%との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエン (特開平3-151985号公報)、①ランタン系希土類元素化合物系触媒、ニッケル系触媒又はコバルト系触媒のいずれかを用いて得られるシス-1, 4結合を少なくとも40%以上含有し、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が50~70のポリブタジエン又は上記ポリブタジエンの触媒が異なるものの混合物60~95質量%、②シス-1, 4結合を少なくとも90%以上含有し、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) が70~90のポリイソプレン5~40質量%との混合物をゴム成分としたもの (特開平6-190083号公報)、基材ゴムがムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$  (100℃)) 45~90、数平均分子量 ( $M_n$ ) と重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) 4.0~8.0、及びシス-1, 4結合を少なくとも80%以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも40質量%以上含有するもの (特許第2644226号公報) などがある。

【0005】 ここで、ゴム組成物の加工性は、ゴルフボール製造業者にとっては無視できない重要な問題である。ゴム組成物の加工性能を改善するためには、分子量分布は広い方がよく、またムーニー粘度は低い方がよいとされていたが、通常、分子量分布を広くし、ムーニー粘度を低くすると反発性を落とすものであり、このため上述したように、高ムーニー粘度のポリブタジエンとポリイソプレンとをブレンドしたり (特開平6-190083号公報)、高ムーニー粘度で分子量分布の広いポリブタジエンを用いたり (特許第2644226号公報)、高分子量のポリブタジエンと低分子量のポリブタジエンとをブレンドしたり (特開平3-151985号公報)、低ムーニー粘度のポリブタジエンと高ムーニー粘度のポリブタジエンとをブレンドしたり (特公平6-80123号公報) することにより、反発性と加工性とを両立させることが行われている。

【0006】 しかしながら、更に高反発性を有し、且つ加工性に優れたものが望まれる。

【0007】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、加工性に優れ、且つ高反発性を与えるゴム組成物を用いることで、製造性が良く、初速度が大きく、飛距離の増大したゴルフボールを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、上述したように、高反発性ゴム組成物の開発に際して、高ムーニー粘度、高平均分子量のものが使用されていたものであるが、必ずしもムーニー粘度が大ききものの、平均分子量が大ききものが満足な結果を与えるとは

限らないことを見出し、更に反発性と加工性を両立させることについて検討を重ねた結果、反発性は、ゴム、特にポリブタジエンゴムはその溶液粘度と分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）との関係に大きく依存し、ポリブタジエンの25℃における5%（質量%、以下同じ）トルエン溶液粘度 $\eta$ （mPa・s）を200以上、重量平均分子量を $M_w$ （ $\times 10^4$ ）、数平均分子量を $M_n$ （ $\times 10^4$ ）とした場合、 $M_w/M_n$ を2.0～4.0としたポリブタジエンが、このように分子量分布が狭くても、これを混練した際にロールへの巻き付き性が非常に良く、またシート状に加工した場合等のゴムの状態、他の配合成分との分散性が良好で、製造性に優れている上、ムーニー粘度が低くても、上記ポリブタジエンが高反発性を有し、このポリブタジエンを含む基材ゴムを使用したゴム組成物を用いることにより、初速が高まり、飛距離の増大化を図ることができること、即ち加工性と反発性とを兼備したゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、シスー1,4結合を90%以上含有するポリブタジエンであって、その25℃における5%トルエン溶液の粘度 $\eta$ （mPa・s）が200以上、重量平均分子量 $M_w$ （ $\times 10^4$ ）と数平均分子量 $M_n$ （ $\times 10^4$ ）との比 $M_w/M_n$ が2.0～4.0であるポリブタジエンを10～100%含有する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボールを提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のゴルフボールに用いるゴム組成物は、そのゴム基材として、シスー1,4結合を90%以上含有し、かつ25℃における5%トルエン溶液の粘度 $\eta$ （mPa・s）が200以上、好ましくは200～1000、より好ましくは200～600であるポリブタジエンを使用する。また、このポリブタジエンは、重量平均分子量为 $M_w$ （ $\times 10^4$ ）、数平均分子量为 $M_n$ （ $\times 10^4$ ）とした場合、分子量分布 $M_w/M_n$ を2.0～4.0、好ましくは2.3～3.7、より好ましくは2.5～3.5とすることが必要である。 $M_w/M_n$ が2.0より小さいと加工性に劣り、 $M_w/M_n$ が4.0より大きいと反発性の低下を招く。なお、シスー1,4結合が90%より少なくても反発性が低下する。

【0011】この場合、このポリブタジエンとしては、ムーニー粘度（100℃、 $ML_{1+4}$ ）が50未満であることが加工性の点から好ましい。更に、上記粘度 $\eta$ と上記 $M_w$ とが $\eta > 5 \times M_w - 150$

の関係を有することが反発性の点から好ましい。

【0012】なお、上記 $M_w$ は30～80（ $\times 10^4$ ）の範囲とすることができる。

【0013】上記ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができるが、特に重合触媒として希土類元素を

用いて形成したものが好ましく、中でもネオジウム系触媒を用いて形成したものが好ましい。

【0014】なお、ポリブタジエンは、例えば特開平7-268132号公報に記載されている方法などにより、重合後に末端変性剤を反応させて変性したものを使用することができる。

【0015】本発明の基材ゴムにおいて、上記ポリブタジエンは10～100%の割合で使用することができる。この場合、その割合は、ゴム組成物をゴルフボールのどこに使用するかということ等に応じて選定し得るが、上記ポリブタジエンが50%より少なくともその効果を発揮することができる。

【0016】ここで、上記ポリブタジエン以外のゴム成分としては、他のポリブタジエン、例えば上記従来例に記載されているポリブタジエン、その他ゴルフボールに常用されているポリブタジエン、更にポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム等のジエン系ゴムを使用することができる。

【0017】本発明のゴム組成物は、上記基材ゴム以外に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、不飽和脂肪酸のマグネシウム塩、その他の金属塩とトリエタノールアロバンメタクリレート等のエステル化合物、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸などの架橋剤を上記基材ゴム100部（質量部、以下同じ）に対し好ましくは15～40部の範囲で含有する。

【0018】また、ジクミルバーオキサイド等の有機過酸化物を上記基材ゴム100部に対して好ましくは0.1～3部の範囲で含有する。更に、必要によりベンタクロロチオフェノール亜鉛塩やジフェニルジスルフィド等の有機硫黄化合物などの加硫剤を基材ゴム100部に対して0.01～5部の範囲で配合することができる。

【0019】更に、必要に応じて、2,2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等の老化防止剤、比重調整用等として酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の充填剤を配合することができる。この場合、充填剤の配合量は、基材ゴム100部に対し130部以下とすることができるが、好ましくは反発性等の点で50部より少なくすることがよく、より好ましくは45部以下、特に40部以下とすることが好ましい。なお、充填剤を配合する場合の下限配合量は1部以上、特に3部以上が好ましく、20部を超えてもよい。

【0020】上記ゴム組成物は、通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて混練し、得られたコンパウンドをコンプレッション成形、インジェクション成形等によって所望形状に成形する。この場合、加硫は130～180℃で10～60分の条件とすることができる。

【0021】この場合、このように加熱成形して得られた加熱成形物（ソリッドコア等）の表面硬度がJIS-

C硬度で60～90、特に65～85であることが好ましい。この表面硬度が小さいと反発性能が劣ると共に、耐久性能も低下し、大きすぎると打球時の感触が低下するおそれがある。

【0022】本発明のゴルフボールは、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボール、糸巻きゴルフボールとして製造し得るが、本発明に係るゴム組成物は、ワンピースゴルフボール、ツーピース、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの最内層ソリッドコア、最外層カバーやこれらコアとカバーとの間に形成される中間層のゴム材料として使用することができ、また糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、糸ゴムや1層又は2層以上のカバーの材料として使用することができる。

【0023】この場合、上記ゴルフボールの構成は通常の構成とすることができ、例えばソリッドコアは1層又

は2層以上の構成、カバーは1層又は2層以上の構成にするなど公知の構成を採用し得、ゴルフ規則に従って直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

【0024】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、加工性が良く、製造性に優れていると共に、反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

【0025】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0026】ポリブタジエン（BR）として表1に示す（a）～（e）のものをを用い、以下の実施例、比較例のゴルフボールを作成した。

【0027】

【表1】

	Mw ( $\times 10^4$ )	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn	$\eta$ (mPa $\cdot$ s)	シス-1,4 結合 (%)	ムーニー 粘度*	重合体
BR (a)	53	18.9	2.8	260	96	43	Nd CMB-700 /JSR
BR (b)	62	14.1	4.4	270	96	44	Ni BR11 /JSR
BR (c)	73	17.3	4.2	600	98	60	Ni BR18 /JSR
BR (d)	48	16	3.0	55	98	44	Ni CARIFLEX- BR1220 /Shell Chemicals
BR (e)	63	15	4.2	150	98	44	Ni BR01 /JSR

\*  $\eta$  : 25℃における5%トルエン溶液粘度

\* ムーニー粘度: ML<sub>1+10</sub> (100℃)

【0028】

【実施例・比較例I】

BR

アクリル酸亜鉛

酸化亜鉛

ジクミルバーオキサイド

100 部

23 部

21.5部

1 部

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分にて加圧成形し、直径38.5mmのソリッドコアを作成した。

【0029】このソリッドコアに、カバー材として着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミラン1605、三井・デュボンポリケミカル社製）を用いて射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、重さ4

5.2gのツーピースソリッドゴルフボールを得た。

【0030】上記ソリッドコアの硬度、初速、表面硬度、ソリッドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定した結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
BR (部)	BR (a)	100	40	—	—	—	—	5
	BR (b)	—	—	100	—	—	—	—
	BR (c)	—	—	—	100	—	—	—
	BR (d)	—	—	—	—	100	—	—
	BR (e)	—	60	—	—	—	100	85
コア硬度 (mm)		3.3	3.3	3.3	3.4	3.2	3.3	3.3
コア初速 (m/s)		+0.4	+0.25	+0.2	+0.25	0	0	0
ボール飛距離 (m)		+4	+2.5	+2	+2	0	0	0
加工性		◎	◎	○	○	△	△	△
コア表面硬度		82	81	81	80	82	82	81

\* コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\* コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例4の値を基準にした時の差で表す

\* ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り  
付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ  
ーを比較例4の値を基準にした時の差で表す

\* 加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工し  
たゴムの状態、薬品の分散状態より判定

〔実施例・比較例II〕

BR

アクリル酸亜鉛

酸化亜鉛

ジクミルバーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分  
にて加圧成形し、直径35.2mmのインナーコアを作  
成した。

【0033】このインナーコアに、着色、比重調整され  
たアイオノマー樹脂（ハイミラン1855、三井・デュ  
ボンポリケミカル社製）を用いて射出成形により中間層  
を被覆して直径38.6mmのソリッドコアを作成し、  
更に着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミ  
ラン1605、三井・デュボンポリケミカル社製）を用い  
て射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、  
重さ45.2gのスリーピースソリッドゴルフボールを  
得た。

【0034】上記ソリッドコアの硬度、初速、表面硬  
度、ソリッドゴルフボールの飛距離、更に加工性を測定  
した結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

（評価）◎：とても良い

○：良い

△：良くない

×：悪い

\* コア表面硬度：成形したコアの表面硬度をJIS-C  
硬度計によって計測した値（JIS K-6301 1  
975による）

【0032】

100 部

23 部

25.2部

1 部

		実施例3	比較例6
BR (部)	BR (a)	100	—
	BR (e)	—	100
コア硬度 (mm)		3.4	3.4
コア初速 (m/s)		+0.45	0
ボール飛距離 (m)		+4	0
加工性		◎	△
コア表面硬度		82	82

\* コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\* コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例6の値を基準にした時の差で表す

\* ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り  
付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ  
ーを比較例6の値を基準にした時の差で表す

\*加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎：とても良い

○：良い

△：良くない

×：悪い

\*コア表面硬度：成形したインナーコアの表面硬度をJ

〔実施例・比較例ⅠⅠⅠ〕

BR

メタクリル酸

酸化亜鉛

ジクミルパーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、170℃、25分にて加圧成形し、直径42.7mm、重さ45.4gのワンビースソリッドゴルフボールを得た。

【0037】このボールの硬度、初速、表面硬度、飛距離、加工性を測定した結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

		実施例4	比較例7
BR (部)	BR (a)	100	—
	BR (a)	—	100
ボール硬度 (mm)		2.8	2.8
ボール初速 (m/s)		+0.35	0
ボール飛距離 (m)		+4	0
加工性		◎	△
ボール表面硬度		74	74

\*ボール硬度：980N荷重負荷時のボールのたわみ変

IS-C硬度計によって計測した値 (JIS K-6301 1975による)

【0036】

100 部

22.5部

22 部

1 部

形量

数値が大きい程柔らかいことを示す

\*ボール初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計にて測定

比較例7の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリーを比較例7の値を基準にした時の差で表す

\*加工性：ロールへの巻き付き状態、シート状に加工したゴムの状態、薬品の分散状態より判定

(評価) ◎：とても良い

○：良い

△：良くない

×：悪い

\*ボール表面硬度：成形したボールの表面硬度をJIS-C硬度計によって計測した値 (JIS K-6301 1975による)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// C08J 5/00

識別記号

CEQ

FI

C08J 5/00

特許庁 (参考)

CEQ

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA80 AA81 AA88 AB19

AC08 AE02 AF20 AF25 AH19

BB05 BC17

4J002 AC015 AC035 AC051 AC065

AC085 BL011 EF046 EG036

EG046 EH076 EK037 FD010

FD030 FD140 GC01

4J100 AS02P CA01 CA14 DA01

DA03 DA04 DA48 JA57